

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/72906 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B (72) Erfinder: GEISENBERGER, Josef; Im Haindell 5, 65843 Sulzbach (DE). WUZIK, Andreas; Dammstrasse 14, 63526 Erlensee (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02487 (74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 2001 (06.03.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, JP, KR.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

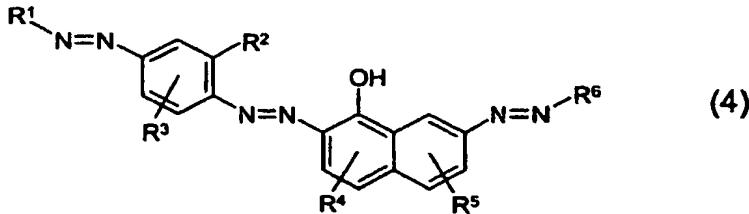
(30) Angaben zur Priorität: 100 15 004.7 25. März 2000 (25.03.2000) DE

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [—/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE). Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Titel: BLACK TRIS AZO METAL COMPLEX DYES

(54) Bezeichnung: SCHWARZE TRIS-AZO-METALL-KOMPLEX-FARBSTOFFE



COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N(hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl), NHacyl, NHaryl. N(hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl)<sub>2</sub> and/or halogen; R<sup>2</sup> stands for OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl, COOM or SO<sub>3</sub>M; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are hydrogen or a substituent; R<sup>6</sup> stands for a non-substituted or a mono- or poly-substituted, mononuclear or binuclear, carbocyclic or heterocyclic aromatic, an equally substituted pyrazole radical or an equally substituted pyridone radical. The dyes can be used for dyeing and imprinting natural and synthetic fibre materials, recording liquids, especially according to the ink jet method, liquid adjustments for colouring paper pulp and as a colouring agent for electrophotographic toners, powder lacquers and colour filters which contain the inventive dyes.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Metall-Komplexe von Tris-Azo-Farbstoffen der allgemeinen Formel (4), worin R<sup>1</sup> einen einfach oder mehrfach, z.B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>3</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHacyl, NHaryl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub> und/oder Halogen substituierten Arylrest darstellt; R<sup>2</sup> für OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM oder SO<sub>3</sub>M; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff oder ein Substituent ist; R<sup>6</sup> für einen nicht substituierten oder für einen einfach oder mehrfach, substituierten ein- oder zweikernigen carbocyclischen oder heterocyclischen Aromaten, einen gleichermaßen substituierten Pyrazol- oder einen gleichermaßen substituierten Pyridon-Rest steht. Die Farbstoffe können zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Versfahren, Flüssigkeinstellungen für die Papiermassefärbung, sowie als Farbmittel für elektrophotographische Toner, Pulverlacke und Farbfilter, die die erfundungsgemäßen Farbstoffe enthalten, verwendet werden.

**WO 01/72906 A2**



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

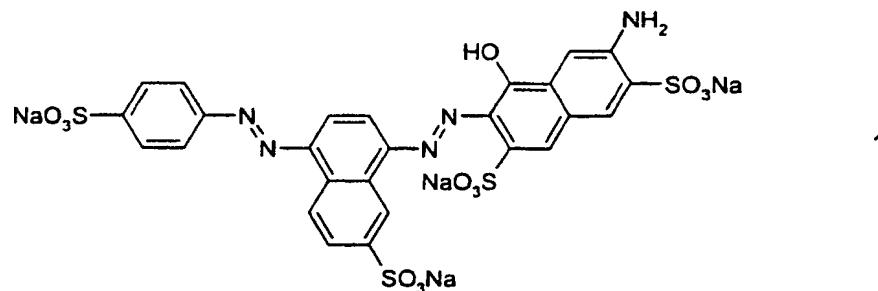
### Schwarze Tris-Azo-Metall-Komplex-Farbstoffe

5 Die vorliegende Erfindung beschreibt schwarze Tris-Azo-Metall-Komplex-Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl-Verfahren (Ink-Jet Printing), sowie als Farbmittel für elektrophotographische Toner, Pulverlacke und  
10 Farbfilter.

Beim Tintenstrahl-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druck-Verfahren, wobei man generell zwischen zwei Druck-Techniken unterscheidet: Drop-On-Demand und Continuous Stream. Das Drop-On-Demand Prinzip beruht darauf, dass die Tinte in Form eines Tropfens aus einer Düse zur richtigen Zeit  
15 am richtigen Ort platziert wird, wohingegen beim Continuous Stream die Tinte permanent abgegeben und dann entweder auf das Aufnahmemedium, z.B. Papier, trifft, oder in ein Auffangbehältnis abgelenkt wird. Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten und die darin enthaltenen Farbstoffe bestimmten Anforderungen genügen,  
20 insbesondere im Hinblick auf Lichtechnik, Wasserechtheit, Reinheit, Partikelfreiheit, Löslichkeit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Farbstärke, Farbton und Brillanz (EP-A-0 825 233 und US-A-5 188 664).

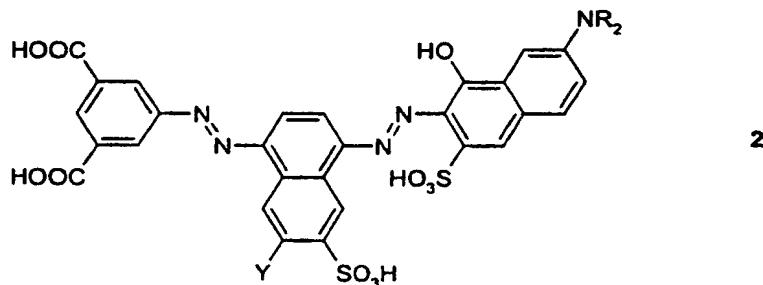
Die wichtigste Rolle kommt dabei den in den Tinten eingesetzten Farbstoffen zu.  
25 Obwohl eine große Anzahl an Farbstoffen entwickelt wurden, gibt es nur wenige, die die an sie gestellten Anforderungen eines modernen Ink-Jet-Druckprozesses erfüllen.

Anfänglich setzte man traditionelle Farbstoffe aus den Bereichen Lebensmittel,  
30 Textil und Papier ein, die dann speziell für die Ink-Jet-Anwendung modifiziert wurden. Beispielhaft erklärt sei dies am Lebensmittel-Farbstoff C.I. Food Black 2 (1), der neben strukturell ähnlichen Verbindungen als schwarzer Farbstoff in Tinten zum Einsatz kam (JP 59-093,766).



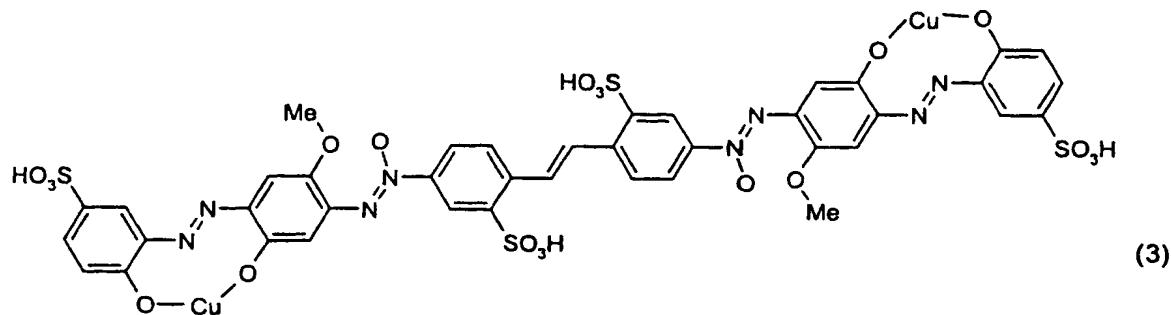
Die davon erhaltenen Drucke erscheinen aber nicht rein schwarz, sondern blau-schwarz. Zudem sind die Lichtechnheiten nicht zufriedenstellend. Um diese Nachteile zu minimieren, variierte man die Substituenten von C.I. Food Black 2 und erhielt schwarze Farbstoffe der allgemeinen Formel (2), die einen neutraleren Schwarz-Ton zeigen und eine gesteigerte Wasserechtheit besitzen (US-A-5 053 495).

10



Mit dem Einführen der Carboxylgruppen wurde zwar eine verbesserte Wasserechtheit erzielt, aber gleichzeitig verschlechterte sich die Abriebfestigkeit, was darauf zurückgeführt wurde, dass die Farbstoff-Moleküle aufgrund von Aggregatbildung nicht mehr oder nur sehr wenig in das Aufnahmemedium penetrieren.

Um eine gesteigerte Lichtechnheit zu erreichen, nutzte man Metall-Komplexe von Dis-Azo- und Tetra-Azo-Farbstoffen wie zum Beispiel C.I. Direct Black 62 (3) (DE-A-19831095).

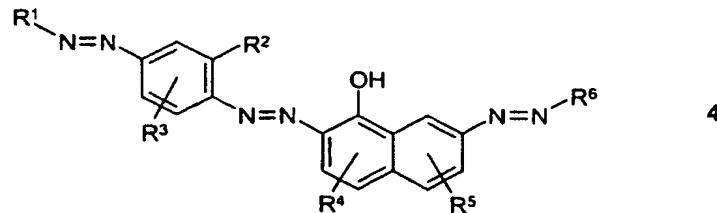


5 Obwohl die Echtheitseigenschaften verbessert wurden, genügt der Farbstoff (3) nicht allen Anforderungen. Beispielsweise besitzt er neben einer geringen Lagerstabilität eine zu geringe Löslichkeit im Anwendungsmedium.

Es besteht somit ein Bedarf an Farbstoffen, welche den bereits bekannten 10 Schwarz-Farbstoffen insbesondere in der Lichtechtheit, der Wasserechtheit, der Löslichkeit und in der Lagerstabilität der Tinten überlegen sind und gleichzeitig die weiteren für den Ink-Jet Bereich erforderlichen Eigenschaften besitzen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die gestellten Anforderungen von nachstehend definierten, wasserlöslichen Farbstoffen erfüllt werden.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Metall-Komplexe von Tris-Azo-Farbstoffen der allgemeinen Formel (4)



20 worin

R<sup>1</sup> einen einfach oder mehrfach, z. B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>3</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl),

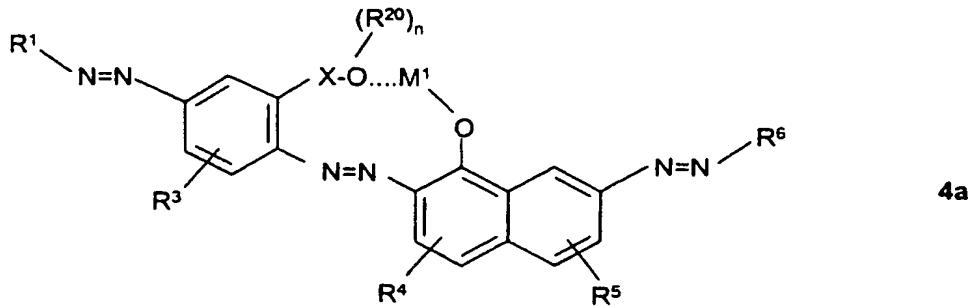
(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHAcyl, NHArlyl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub> und/oder Halogen substituierten Arylrest darstellt;

5 R<sup>2</sup> für OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM oder SO<sub>3</sub>M;  
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für H, OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>3</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHAcyl, NHArlyl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, oder Halogen stehen,  
10 R<sup>6</sup> für einen nicht substituierten oder für einen einfach oder mehrfach, z. B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>3</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CONH-phenyl, SO<sub>2</sub>NH-phenyl, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl,  
15 SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHAcyl, NHArlyl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, Halogen und/oder Phenylsulfo substituierten ein- oder zweikernigen carbocyclischen oder heterocyclischen Aromaten, einen gleichermaßen substituierten Pyrazol- oder einen gleichermaßen substituierten Pyridon-Rest steht; und  
20 M für Wasserstoff, ein einwertiges Metall-Kation, ein Äquivalent eines mehrwertigen Metall-Kations oder ein gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl substituiertes Ammoniumion steht.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Farbstoffe der  
25 Formel (4) die als komplex gebundenes Metallatom Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer enthalten.

In den vorstehenden Definitionen bedeutet „Aryl“ bevorzugt Phenyl oder Naphthyl, und „Acyl“ bedeutet bevorzugt Formyl, Acetyl oder Propionyl.

30 In den erfindungsgemäßen Tris-Azo-Metall-Komplex-Farbstoffen ist das Metallatom vorzugsweise wie in Formel (4a) dargestellt gebunden.



wobei

M<sup>1</sup> vorzugsweise Al, Cr, Fe, Co, Ni oder Cu, insbesondere Cu,

R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,

5 n die Zahl 0 oder 1, und

X eine chemische Bindung, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- bedeuten.

R<sup>1</sup> ist vorzugsweise ein 1-, 2-, oder 3-fach mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M und/oder NH<sub>2</sub> substituierter Phenyl- oder Naphthalin-Rest.

10 R<sup>2</sup> ist vorzugsweise OH oder COOM.

R<sup>3</sup> ist vorzugsweise H, Methyl oder O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl.

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sind vorzugsweise H, COOM oder SO<sub>3</sub>M.

R<sup>6</sup> ist vorzugsweise ein 1-, 2- oder 3-fach mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, NH<sub>2</sub>, NHArlyl, NHAcyl und/oder Phenylsulfo substituierter Phenyl-, Naphthyl-,

15 Pyridyl- oder Pyrazol-Rest.

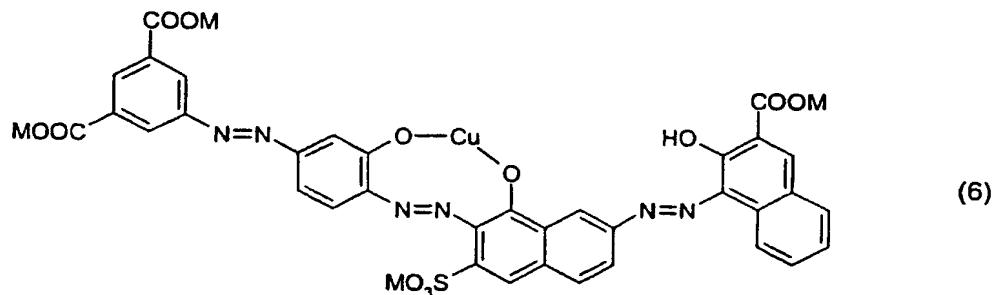
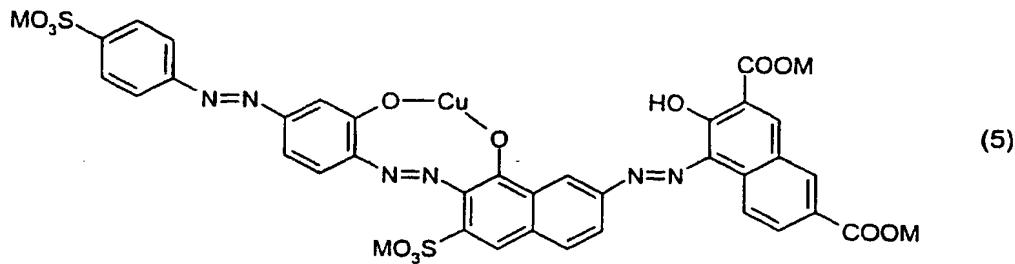
M ist vorzugsweise H, Na, K, Li, Ca/2 oder Ammonium.

Besonders bevorzugt sind die Kupferkomplexe der Farbstoffe der Formel (4),

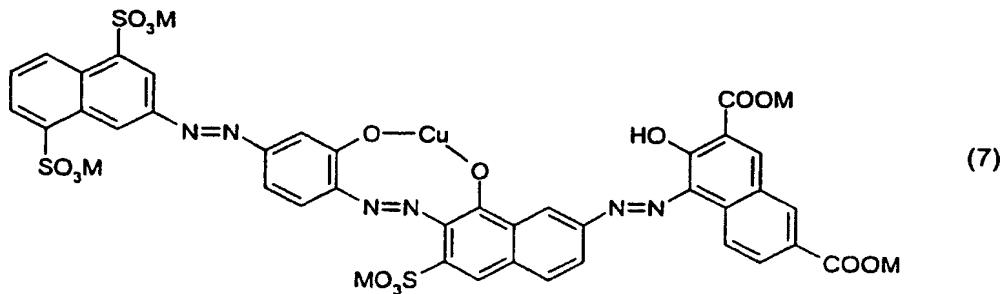
wobei R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup> und M die genannten bevorzugten Bedeutungen besitzen.

20

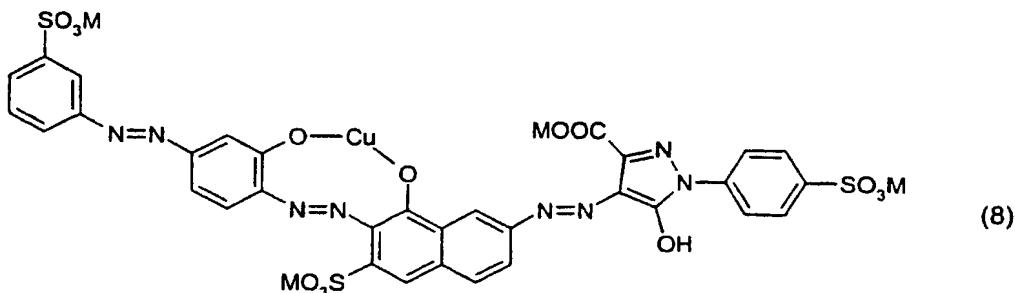
Besonders bevorzugte Farbstoffe entsprechen den folgenden Formeln (5) - (13).

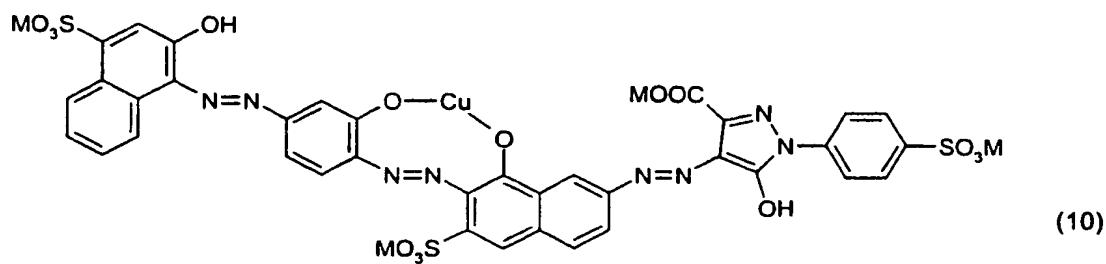
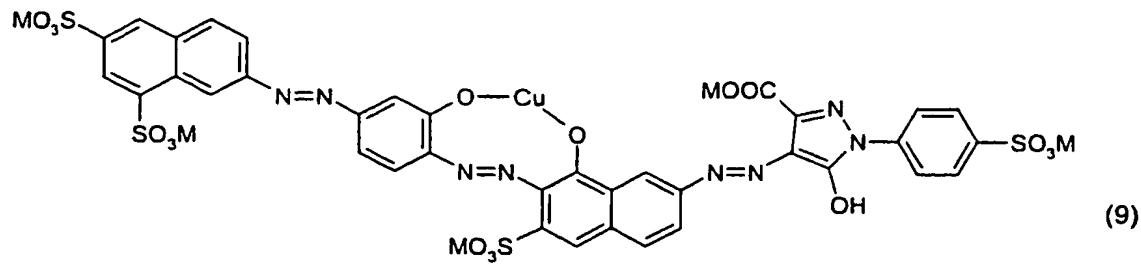


5

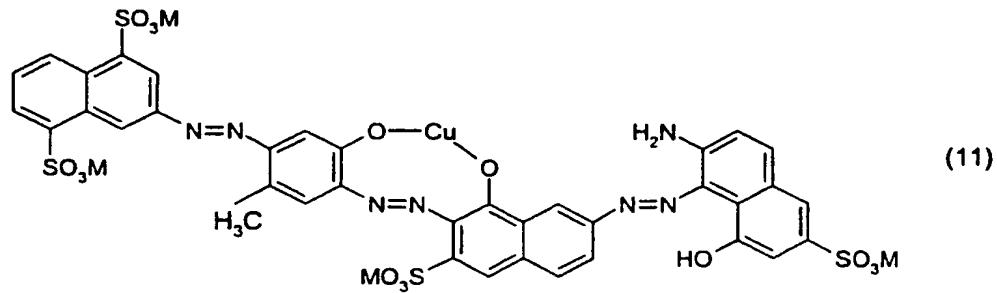


10

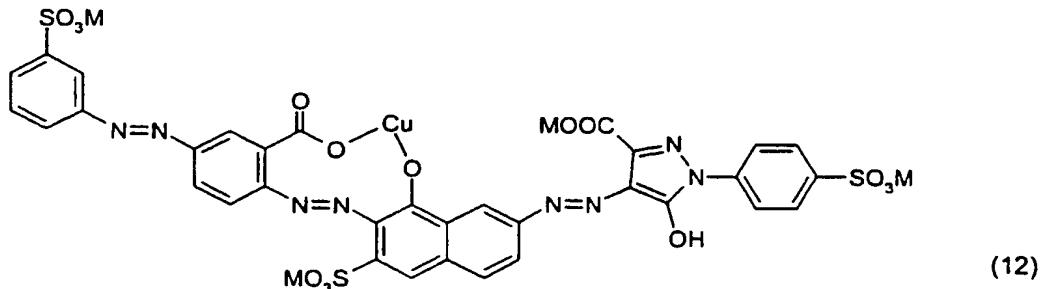


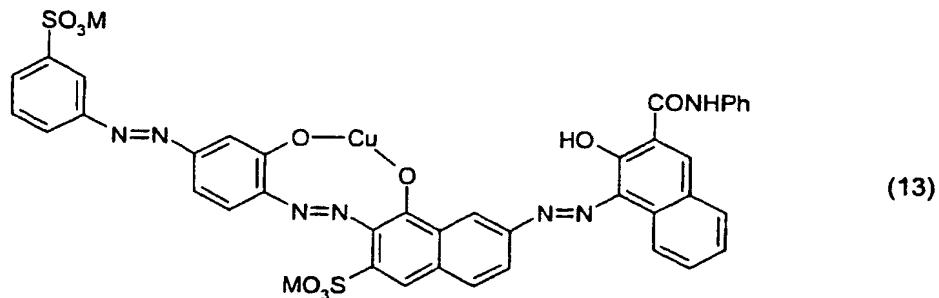


5

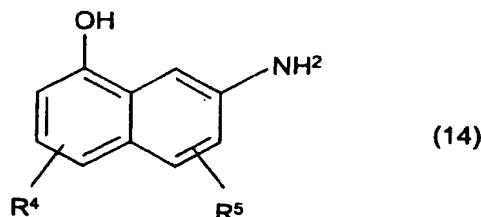


10





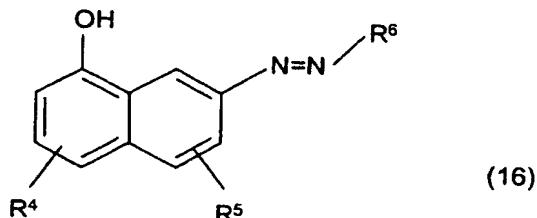
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung  
 von Metall-Komplexen der Trisazofarbstoffe der Formel (4), dadurch  
 gekennzeichnet, dass man das Naphtholamin der Formel (14)



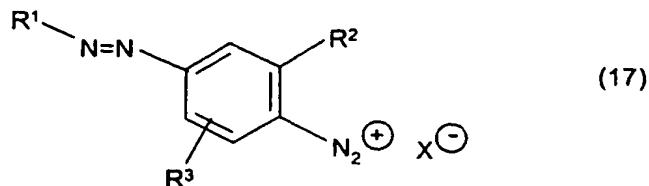
10 diazotiert und das daraus entstehende Diazoniumsalz mit einer Verbindung der  
 Formel (15) kuppelt



15 und die entstandene Verbindung der Formel (16)



mit dem Diazoniumsalz der Formel (17) kuppelt,



wobei  $x^-$  ein Anion, wie z.B. Chlorid oder Sulfat bedeutet,  
und zur Komplexierung mit einer Metallsalz-Lösung umsetzt.

5

Es ist auch möglich, die Verbindung der Formel (14) zunächst mit dem Diazoniumsalz (17) zu kuppln, dann zu diazotieren und mit der Verbindung (15) zu kuppln.

10 Außerdem ist es unter den gleichen Bedingungen möglich, das Diazoniumsalz (17) auf den Baustein (14) zu kuppln, dann erneut zu diazotieren und mit der Verbindung (15) zu kuppln. Abschließend erfolgt entweder nach dem gleichen Verfahren, oder wie nach dem in Beispiel X angegebenen Verfahren die Metallierung mit einer Metallsalz-Lösung.

15 Die erwähnten Diazotierungs- und Kupplungsschritte können nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

Die Diazotierungen werden bevorzugt in wäßriger Lösung oder Suspension mit Natriumnitrit bei Temperaturen von 0 bis 10°C und einem pH-Wert zwischen 1 und 3 durchgeführt.

20

Die Azokupplungen werden bevorzugt in wäßriger Lösung oder Suspension bei Temperaturen von 0 bis 20°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 9 durchgeführt. Die molaren Verhältnisse zwischen dem jeweiligen Diazoniumsalz und der jeweiligen Kupplungskomponente betragen vorzugsweise 1: (0,8 bis 2).

25

Die Komplexierung mit dem Metall  $M^1$  geschieht zweckmäßigerweise durch Zugabe einer wässrigen Metallsalzlösung, z.B. einem Metallsulfat, -chlorid, -bromid, -hydrogensulfat, -bicarbonat oder -carbonat, zur Trisazoverbindung der Formel (4). Dabei ist es vorteilhaft, den pH auf 2 bis 6 einzustellen und auf eine Temperatur zwischen 60 und 130°C, gegebenenfalls unter Druck, zu erhitzen.

30

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können auch durch das kontinuierliche Mischen von äquivalenten Mengen der Ausgangsprodukte in Form wäßrig-saurer oder wäßrig-alkalischer Lösungen in Mischdüsen und Durchflußreaktoren, ggf. mit einer Nachreaktionsphase in einem Reaktionskessel, dargestellt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wäßrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen, Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung

10 verzichtet werden und die die erfindungsgemäßen Farbstoffe enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen und/oder Feuchthaltemitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Komplex-Farbstoffe 15 auch als Preßkuchen (gegebenenfalls auch in Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden.

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid,

20 Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Ammoniak. Geeignete organische Basen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylaminoethanol, N,N-Dimethylaminoethanol, N-Phenylamino-propanol, Ethylendiamin, 25 Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Triethylamin, Diisopropyl-ethylamin und Polyethylenimin.

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete Feuchthaltemittel sind

30 beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Natrium-Xyloisulfonat, Natrium-Cumolsulfonat und Natrium-Butylmonoglykolsulfat.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Trisazo-Metallkomplex-Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien (z.B. Polyester, Seide, Wolle, Mischgewebe), insbesondere zur Aufzeichnung von Schrift und

5 Bildern auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien, sowie zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse.

Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Trisazo-Metallkomplex-Farbstoffe geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie

10 z.B. Einkomponenten- und Zweikomponentenpulvertonern, Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie anderen Spezialtonern. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol- Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in

15 Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Trisazo-Metallkomplex-Farbstoffe geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch

20 oder elektostatisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethane- und Acrylharze zusammen mit

25 üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Komplex-Farbstoffe geeignet als

30 Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung (P. Gregory „Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants“ Plenum Press, New York 1991, Seite 15-25).

In den beschriebenen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Komplex-Farbstoffe auch als Farbstoffmischungen untereinander oder mit anderen Farbstoffen und/oder Pigmenten eingesetzt werden.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Tinten-Set in

- 5 Verbindung mit Gelb-, Magenta- und Cyan-Tönen eingesetzt werden. Bei den Gelb-, Magenta- und Cyan-Tönen handelt es sich sowohl um Farbstoffe, wie z.B. die Farbstoffe C.I. Acid Yellow 17, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98, C.I. Direct Yellow 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 289, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 180, C.I. Acid Blue 9,
- 10 C.I. Direct Blue 199, als auch um Pigmente, wie C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 146, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 184, C.I.
- 15 Pigment Red 185, C.I., Pigment Red 269, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4.

Bei den Reaktivfarbstoffen können auch mit Nucleophilen abreagierte Farbstoffe in Tinten-Sets eingesetzt werden.

- 20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich besonders zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere von Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis für das Ink-Jet-Druckverfahren, sowie für solche Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Mikroemulsionen basieren, aber auch für sonstige Druck-, Vervielfältigungs-, Markierungs-, Schreib-, Zeichen-,  
25 Stempel- oder Registrierverfahren.
- 25 Darüberhinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Komplex-Farbstoffe zum Einfärben von organischen und anorganischen Materialien.

- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Aufzeichnungsflüssigkeiten, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Farbstoffe, gegebenenfalls zusammen mit anderen wasserlöslichen Farbstoffen zum Nuancieren, enthalten. Die genaue

Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit muß dem beabsichtigten Verwendungszweck angepaßt werden.

Die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,1

5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer, z.B. 2, 3 oder 4, der Trisazo-Metallkomplex-Farbstoffe, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.% Farbstoff, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder

10 Feuchthaltemittel, in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 15 Gew.-% Farbstoff, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. Die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten können noch weitere, nachstehend erwähnte Zusätze enthalten.

15 Zur Herstellung der Aufzeichnungsflüssigkeiten benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt. Bei den in den Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösungsmitteln und/oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein organisches Lösungsmittel oder um ein Gemisch derartiger Lösungsmittel handeln, wobei mit Wasser mischbare

20 Lösungsmittel bevorzugt sind. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol,

25 Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon,

30 Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol,  $\epsilon$ -Caprolactam.

Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol,

5 Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.

Amine, wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin dienen hauptsächlich zur Erhöhung

10 des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit. Sie sind normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% in der Aufzeichnungsflüssigkeit vorhanden.

Den Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Druckverfahren können je nach

15 Ausführungsform dieses Druckverfahrens, z.B. als Continuous-Jet-, Intermittent-Jet-, Impuls-Jet- oder Compound-Jet-Verfahren, noch weitere Additive, z.B. zur Pufferung des pH-Wertes, zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme, des thermischen Expansionskoeffizienten und der Leitfähigkeit, zugesetzt werden.

20

Bei der Lagerung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten tritt keine Abscheidung von Niederschlägen auf, welche zu unscharfen Druckbildern oder zur Verstopfung von Düsen führt.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten liegen hinsichtlich Viskosität 25 und Oberflächenspannung in den für Ink-Jet-Verfahren geeigneten Bereichen. Sie liefern Druckbilder hoher optischer Dichte mit ausgezeichneter Lichtheit, Wasserechtheit, Abriebfestigkeit und Auflösung.

Beispiel 1:

30 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure (14) werden in 18 ml Salzsäure (10N) eingetragen und bei Raumtemperatur 18 Stunden gerührt. Dann gibt man ca. 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,6 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-8°C

4 Stunden nach. Der Überschuß an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Die diazotierte Naphthoesäure wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 4-6 gestellte und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 3-Carboxy-5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-pyrazol (19) (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von

5 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Natriumacetat zu, stellt den pH-Wert mit 10 g Natriumbicarbonat auf 3-5 und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach, wobei die Verbindung der Formel (20) entsteht.

In einem separaten Gefäß werden 0,05 Mol 2-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-

10 naphthalin-6,8-disulfonsäure (21) mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und zu dieser Lösung 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zugetropft. Der Überschuß an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man zur Verbindung der Formel (20) und stellt mit Soda auf pH 5-6. Zur abschließenden Kupferung der entstandenen

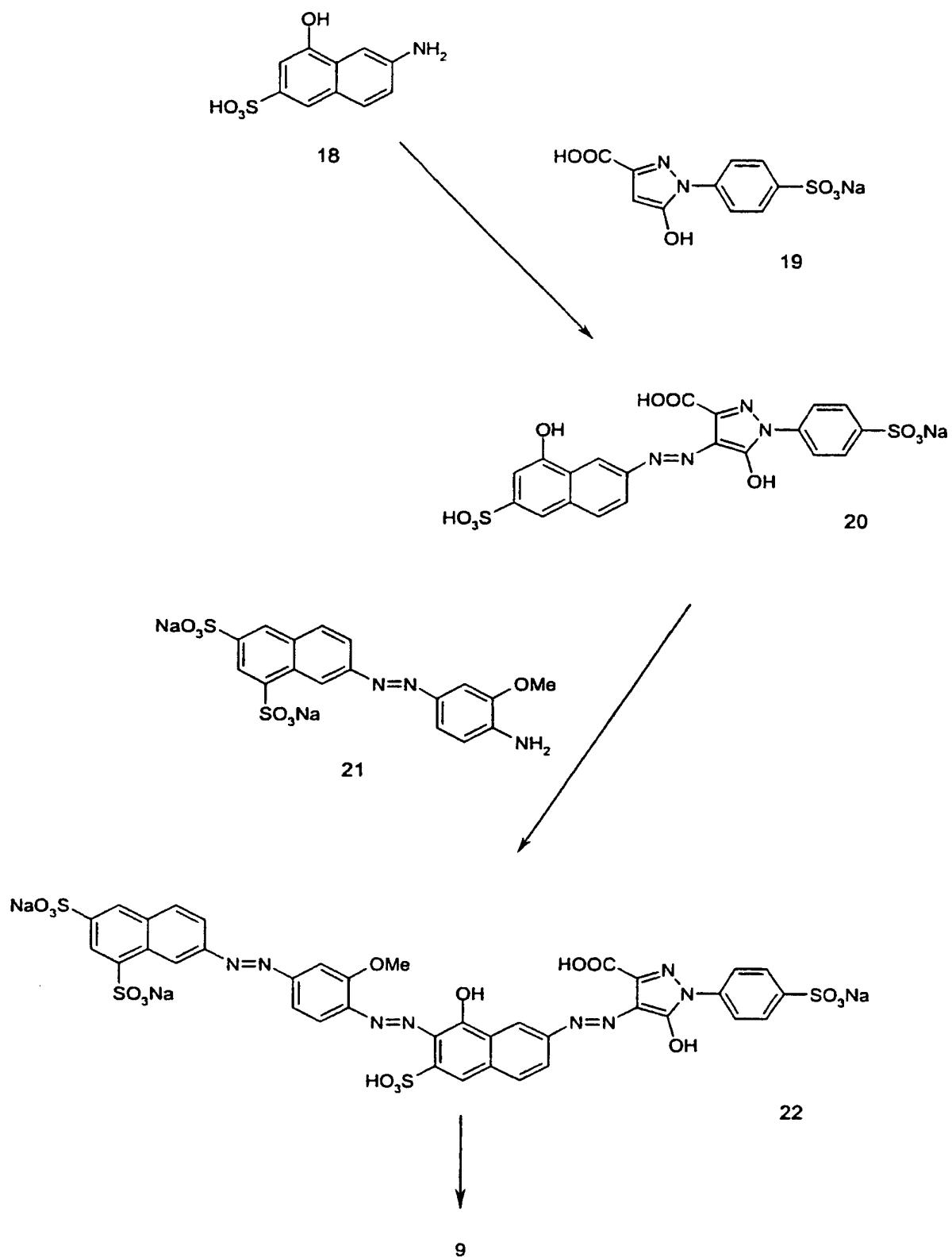
15 Trisazoverbindung der Formel (22) wird der pH auf 3-5 gestellt, 7,8 g Kupfersulfat und 5,7 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung gegeben. Der Ansatz wird in einen Autoklaven überführt und 12-20 Stunden bei 100-120°C, 3 bar gerührt. Nach beendeter Umsetzung gibt man 6 g Thiosulfat zu und röhrt 4-6 Stunden bei 80-100°C. Die Farbstofflösung wird anschließend durch Membranfiltration entsalzt

20 und getrocknet.

Ausbeute: 52 g schwarzes Pulver

UV-VIS (2,238mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 412 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 582 \text{ nm}$

IR (KBr): 3433 (COOH), 1637 (C=C), 1459, 1191 ( $\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .



**Beispiel 2:**

Der nach dem Beispiel 1 dargestellte Farbstoff (9) wird nach der Entsalzung mit 0,2 Gew.-% eines Konservierungsmittels, wie z.B. Mergal K 10 N, versetzt. Man erhält so eine lagerstabile Farbstofflösung (10 gew.-%ig), die sich hervorragend

5 zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Verfahren eignet.

**Beispiel 3:**

Beispiel für die Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit von 4 Gew.-%

Reinfarbstoffgehalt: 4 g entsalzter Reinfarbstoff gemäß Beispiel 1 werden unter

10 Rühren bei 25°C in ein Gemisch von 20,0 g Diethylenglykol, 2,5 g

N-Methylpyrrolidon, 1,0 g Triethanolamin und 76,5 g entsalztes Wasser eingetragen und gelöst.

Die so hergestellte Tinte liefert tiefschwarze Druckbilder mit sehr guter Licht- und Wasserechtheit.

15

**Beispiel 4:**

0,05 Mol 2-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-naphthalin-6,8-disulfonsäure (21) werden mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45

20 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten Lösung von 0.05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure (18). Der

pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft

25 innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer

mit Natronlauge auf pH 4-6 gestellte und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 3-Carboxy-5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-pyrazol (19) (0,05 Mol in 60 ml

30 entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Natriumacetat zu, stellt den pH-Wert mit 10 g Natriumbicarbonat auf 3-5 und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach, wobei die Verbindung der Formel (22) entsteht. Die

Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt

man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25 %). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

5 Ausbeute: 53 g schwarzes Pulver

UV-VIS (2,442mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 414 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 583 \text{ nm}$

IR (KBr): 3435 (COOH), 1640 (C=C), 1460, 1194 (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

Beispiel 5:

10 0,05 Mol 1-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-phenyl-4-sulfonsäure werden mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8.5-9.0 eingestellten

15 Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure

20 entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 8-9 gestellten und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 2-Hydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Soda zu und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt

25 man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25 %). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (5) in einer Ausbeute von 51 g als

30 schwarzes Pulver.

UV-VIS (2,440mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 420 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 598 \text{ nm}$

IR (KBr): 3420 (COOH), 1650 (C=C), 1420, 1180 (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**Beispiel 6:**

0,05 Mol 1-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-phenyl-3,5-dicarbonsäure werden mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der

5 Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so  
erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten  
Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während  
der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit  
Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-  
10 2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei  
5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure  
entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf  
pH 8-9 gestellten und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 2-Hydroxynaphthalin-3-  
carbonsäure (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min  
15 zugegeben. Man fügt 5 g Soda zu und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die  
Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt  
man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in  
50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25%). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man  
diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1  
20 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (6) in einer Ausbeute von 54 g als  
schwarzes Pulver.

UV-VIS (2,450mg/100ml):  $\lambda_{\text{max}}^1 = 411 \text{ nm}$        $\lambda_{\text{max}}^2 = 589 \text{ nm}$

25 IR (KBr): 3410 (COOH), 1660 (C=C), 1420, 1190 ( $\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Beispiel 7:**

0,05 Mol 2-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-naphthalin-4,8-disulfonsäure werden

mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser

30 Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu.  
Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so  
erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten  
Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während

der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 8-9 eingestellten und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 2-Hydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Soda zu und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25 %). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (7) in einer Ausbeute von 52 g als schwarzes Pulver.

UV-VIS (2,428mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 415 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 588 \text{ nm}$   
IR (KBr): 3440 (COOH), 1660 (C=C), 1450, 1170 ( $\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

20 Beispiel 8:

0,05 Mol 1-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-phenyl-3-sulfonsäure werden mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 4-6 gestellte und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 3-Carboxy-5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-pyrazol (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von

10 min zugegeben. Man fügt 5 g Natriumacetat zu, stellt den pH-Wert mit 10 g Natriumbicarbonat auf 3-5 und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 5 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25 %). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (8) in einer Ausbeute von 50 g als schwarzes Pulver.

10

UV-VIS (2,266mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 438 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 588 \text{ nm}$

IR (KBr): 3425 (COOH), 1645 (C=C), 1470, 1185 (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

Beispiel 9:

15 0,05 Mol 2-Hydroxy-1-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-naphthalin-4-sulfonsäure werden mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit 20 Amidosulfonsäure entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 4-6 gestellte und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 3-Carboxy-5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-pyrazol (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Natriumacetat zu, stellt den pH-Wert mit 10 g Natriumbicarbonat auf 3-5 und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C 25 nach. Die Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25 %). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend 30

analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (10) in einer Ausbeute von 53 g als schwarzes Pulver.

5

UV-VIS (2,326mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 430 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 580 \text{ nm}$

IR (KBr): 3440 (COOH), 1645 (C=C), 1470, 1175 (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

Beispiel 10:

10 0,05 Mol 2-[(4-Amino-3-methoxy-6-methylphenyl)azo]-naphthalin-4,8-disulfonsäure werden mit 10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8.5-9.0 eingestellten Lösung von 0.05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 4-6 gestellte und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Natriumacetat zu, stellt den pH-Wert mit 10 g Natriumbicarbonat auf 3-4, und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25%). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (11) in einer Ausbeute von 52 g als schwarzes Pulver.

UV-VIS (2,288mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 418 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 570 \text{ nm}$

IR (KBr): 3455 (COOH), 1660 (C=C), 1440, 1170 ( $\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

Beispiel 11:

5    0,05 Mol 1-[(4-Amino-3-carboxyphenyl)azo]-phenyl-3-sulfonsäure werden mit 10 ml Salzsäure (10 N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten

10    Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1-2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure

15    entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf pH 4-6 gestellte und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 3-Carboxy-5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-pyrazol (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Natriumacetat zu, stellt den pH-Wert mit 10 g Natriumbicarbonat auf 3-5 und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die

20    Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25%). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus.

25    Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (12) in einer Ausbeute von 51 g als schwarzes Pulver.

UV-VIS (2,646mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 428 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 590 \text{ nm}$

IR (KBr): 3430 (COOH), 1650 (C=C), 1465, 1180 ( $\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

30

Beispiel 12:

0,05 Mol 1-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-phenyl-3-sulfonsäure werden mit

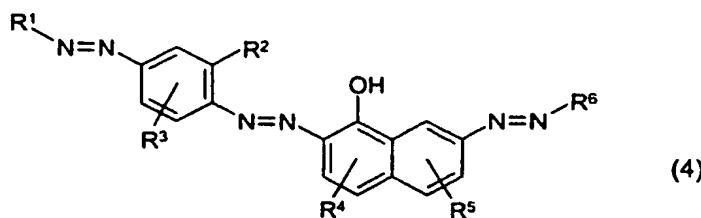
10 ml Salzsäure (10N) versetzt und mit Eis auf 0-5°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 3,4 g Natriumnitrit (in 10 ml Wasser) innerhalb von 45 min zu. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure vernichtet. Die so erhaltene Suspension tropft man bei 0-5°C zu einer auf pH 8,5-9,0 eingestellten 5 Lösung von 0,05 Mol 1-Hydroxy-7-amino-3-naphthoësäure. Der pH wird während der Kupplung mit Soda bei 8,5-9,0 gehalten. Dann stellt man den pH-Wert mit Salzsäure auf < 1, gibt 15 g Eis in das Reaktionsgefäß und tropft innerhalb von 1- 10 2 Stunden 3,8 g Natriumnitrit (gelöst in 10 ml salzfreiem Wasser) zu und röhrt bei 5-10°C 4 Stunden nach. Der Überschuss an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Der diazotierte Baustein wird anschließend zu einer mit Natronlauge auf 15 pH 8-9 gestellten und mit 25 g Eis gekühlten Lösung von 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäurephenylamid (0,05 Mol in 60 ml entsalztem Wasser) innerhalb von 10 min zugegeben. Man fügt 5 g Soda zu und röhrt 6 Stunden bei 15-20°C nach. Die Farbstofflösung wird dann mit 12 g Diethanolamin versetzt. Zu dieser Lösung fügt man eine auf 60°C erwärmte Lösung bestehend aus 13 g Kupfersulfat (gelöst 20 in 50 ml Wasser) und 21 ml Ammoniak (25%). Nach Erhitzen auf 88-90°C hält man diese Temperatur für 4 Stunden und führt abschließend analog wie in Beispiel 1 beschrieben die Thiosulfatzugabe und die Membranfiltration aus. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff (13) in einer Ausbeute von 54 g als schwarzes Pulver.

UV-VIS (2,400mg/100ml):  $\lambda_{\max}^1 = 419 \text{ nm}$        $\lambda_{\max}^2 = 581 \text{ nm}$

IR (KBr): 3445 (COOH), 1660 (C=C), 1420, 1155 ( $\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## Patentansprüche

## 1. Metall-Komplex eines Tris-Azo-Farbstoffes der allgemeinen Formel (4)



5

worin

R<sup>1</sup> einen einfach oder mehrfach mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>3</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHAcyl, NHArlyl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub> und/oder Halogen substituierten Arylrest darstellt;

R<sup>2</sup> für OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM oder SO<sub>3</sub>M;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für H, OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>2</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHAcyl, NHArlyl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, oder Halogen stehen,

R<sup>6</sup> für einen nicht substituierten oder für einen einfach oder mehrfach mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-COOM, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl-SO<sub>3</sub>M, O(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl), (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CONH-phenyl, SO<sub>2</sub>NH-phenyl, SO<sub>2</sub>N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, SO<sub>2</sub>N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, NHAcyl, NHArlyl, N(Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl)<sub>2</sub>, Halogen und/oder Phenylsulfo substituierten ein- oder zweikernigen carbocyclischen oder heterocyclischen Aromaten, einen gleichermaßen substituierten Pyrazol- oder einen gleichermaßen substituierten Pyridon-Rest steht; und

M für Wasserstoff, ein einwertiges Metall-Kation, ein Äquivalent eines mehrwertigen Metall-Kations oder ein gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl substituiertes Ammoniumion steht.

5 2. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> einen 1-, 2- oder 3-fach mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M und/oder NH<sub>2</sub> substituierten Phenyl- oder Naphthalin-Rest darstellt.

10 3. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> für OH oder COOM steht.

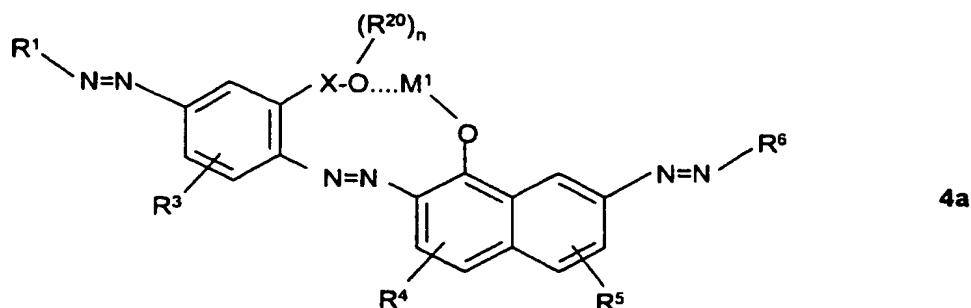
15 4. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>3</sup> für H, Methyl oder O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl steht.

20 5. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>4</sup> für H, COOM oder SO<sub>3</sub>M steht.

25 6. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>5</sup> für H, COOM oder SO<sub>3</sub>M steht.

30 7. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>6</sup> einen 1-, 2- oder 3-fach mit OH, O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, COOM, SO<sub>3</sub>M, NH<sub>2</sub>, NHArlyl, NHAcyl und/oder Phenylsulfo substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl- oder Pyrazol-Rest darstellt.

8. Metall-Komplex von Tris-Azo-Farbstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die Verbindung der Formel (4a)



wobei

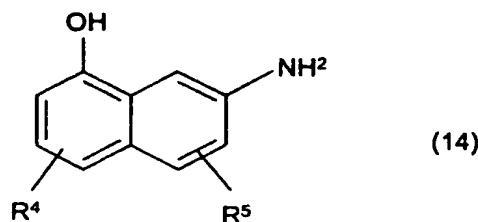
$M^1$  Al, Cr, Fe, Co, Ni oder Cu, insbesondere Cu,

$R^{20}$  C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,

5 n die Zahl 0 oder 1, und

X eine chemische Bindung, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- bedeuten.

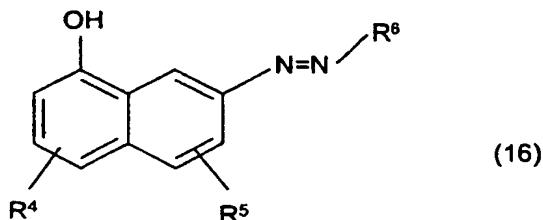
9. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen der Tris-Azo-Farbstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  
 10 man das Naphtholamin der Formel (14)



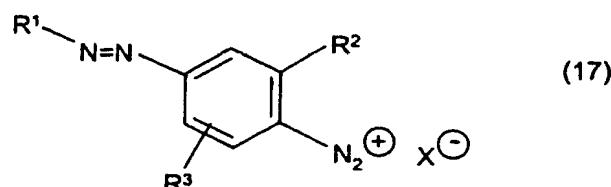
15 diazotiert und das daraus entstehende Diazoniumsalz mit einer Verbindung der Formel (15) kuppelt



und die entstandene Verbindung der Formel (16)



mit dem Diazoniumsalz der Formel (17) kuppelt



5 wobei  $x^-$  ein Anion bedeutet,  
und zur Komplexierung mit einer Metallsalz-Lösung umsetzt.

10. Verwendung von Metall-Komplexen von Tris-Azo-Farbstoffen gemäß einem  
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zum Färben und Bedrucken von natürlichen  
10 oder synthetischen Fasermaterialien, zum Aufzeichnen von Schrift und Bildern auf  
Aufzeichnungsmedien, zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse  
sowie als Farbmittel für elektrophotographische Toner und für Pulverlacke.

11. Aufzeichnungsflüssigkeit, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem  
15 oder mehreren der Metall-Komplex-Farbstoffe gemäß einem oder mehreren der  
Ansprüche 1 bis 8.

12. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 11, enthaltend 0,1 bis 50 Gew.-%  
eines oder mehrerer der Metall-Komplex-Farbstoffe, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und  
20 0,5 bis 99,5 Gew.-% organische Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder eine  
Kombination davon.

13. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 11, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-%  
eines oder mehrerer Metall-Komplex-Farbstoffe, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und  
25 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder eine  
Kombination davon.

14. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 11, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-%  
eines oder mehrerer Metall-Komplex-Farbstoffe, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70

bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder eine Kombination davon.

THIS PAGE BLANK (USPTO)